

DE 10119608

3/5/1 (Item 1 from file: 351)
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014970788 **Image available**
WPI Acc No: 2003-031302/ 200303
XRAM Acc No: C03-007323

Hair treatment or post-treatment compositions for preventing or repairing damage caused by chemical treatment, e.g. perming or bleaching, containing creatine or its derivative as hair strengthening agent

Patent Assignee: GOLDSCHMIDT AG TH (GOLD)
Inventor: JAEGER R; LERSCH P; MACZKIEWITZ U; WEITEMEYER C
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 10119608	A1	20021024	DE 1019608	A	20010421	200303 B

Priority Applications (No Type Date): DE 1019608 A 20010421

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 10119608	A1	10	A61K-007/06		

Abstract (Basic): DE 10119608 A1

NOVELTY - The use of creatine compounds (I) in hair treatment or post-treatment compositions (A) for preventing damage caused by chemical treatments and repairing already damaged hair is new.

DETAILED DESCRIPTION - The use of creatine and/or its derivatives is claimed in hair treatment or post-treatment compositions (A) for preventing damage caused by chemical treatments and repairing already damaged hair, where the active agents are one or more of compounds of formula (I) and their salts and/or hydrates.

R1=H; or alkyl, hydroxyalkyl or carboxyalkyl of 2-30C;

R2=OR4 and R'2=H;

or R2 + R'2=direct bond;

R3, R4=H; or optionally branched 1-30C hydrocarbyl (optionally containing double bonds).

An INDEPENDENT CLAIM is included for the compositions (A), comprising (I) (or their salts and/or hydrates), together with conventional auxiliaries and/or additives.

USE - The treatment compositions (A) are used for preventing hair damage caused by chemical treatments (e.g. permanent waving, bleaching, dyeing, toning, soothing or washing with 'aggressive' surfactants); and the post-treatment compositions are used repairing already damaged hair. (A) are specifically hair conditioners (including 'leave-in' conditioners) or shampoos (claimed).

ADVANTAGE - (I) are highly effective at low concentrations in maintaining the mechanical strength of hair or restoring the strength of damaged hair; and are non-toxic compounds of natural origin which are well tolerated by the skin and scalp and compatible with other components of (A) (i.e. easy to formulate).

pp; 10 DwgNo 0/0

Title Terms: HAIR; TREAT; POST; TREAT; COMPOSITION; PREVENT; REPAIR; DAMAGE ; CAUSE; CHEMICAL; TREAT; PERM; BLEACH; CONTAIN; CREATINE; DERIVATIVE;

HAIR; STRENGTH; AGENT

Derwent Class: B03; C02; D21; E19

International Patent Class (Main): A61K-007/06

International Patent Class (Additional): A61K-007/075

File Segment: CPI



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①0 **DE 101 19 608 A 1**

⑤1 Int. Cl.7:
A 61 K 7/06
A 61 K 7/075

②1 Aktenzeichen: 101 19 608.3
②2 Anmeldetag: 21. 4. 2001
④3 Offenlegungstag: 24. 10. 2002

(2)

DE 101 19 608 A 1

⑦1 Anmelder:
Goldschmidt AG, 45127 Essen, DE

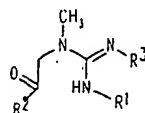
⑦2 Erfinder:
Jäger, Ralf, Dr., 85356 Freising, DE; Lersch, Peter,
Dr., 46537 Dinslaken, DE; Maczkiewitz, Ursula,
45279 Essen, DE; Weitemeyer, Christian, Dr., 45134
Essen, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
CH 4 58 627 C
WO 00 15 187 A1
Computerausdrucke vom 3.12.01 erhalten von STN
Karlsruhe File CA AN:121-307989 und
AN:101-59976
sowie File WPIDS AN: 1994-314230;

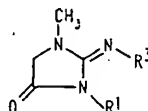
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤4 Verwendung von Kreatin und/oder Kreatin-Derivaten in Haarbehandlungsmitteln und Haarnachbehandlungsmitteln zum Schutz vor Schäden durch chemische Behandlung und zur Reparatur bereits geschädigter Haare
- ⑤7 Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Kreatin und/oder Kreatin-Derivaten in Haarbehandlungsmitteln und Haarnachbehandlungsmitteln zur Verhütung von Schäden durch chemische Behandlungsmittel und zur Reparatur bereits geschädigter Haare, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass als Wirksubstanzen mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) und (IV)



(III)



(IV)

und/oder deren Salze und/oder Hydrate, in denen
R¹ = H, Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Carboxyalkylrest mit 2 bis 30 C-Atomen,
R² = -O-R⁴ mit
R⁴ = H oder ein gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,
R³ = H oder ein gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen sein kann, mitverwendet werden.

DE 101 19 608 A 1

[0001] Menschliches Haar ist täglich den verschiedensten Einflüssen ausgesetzt. Neben mechanischen Beanspruchungen durch Bürsten, Kämmen, Hochstecken oder Zurückbinden, werden die Haare auch durch Umwelteinflüsse wie z. B. starke UV-Strahlung, Kälte, Wind und Wasser angegriffen.

[0002] Insbesondere aber auch die Behandlung mit chemischen Mitteln verändert Struktur und Oberflächeneigenschaften der Haare. Methoden wie z. B. das Dauerwellen, Bleichen, Färben, Tönen, Glätten usw., aber auch häufiges Waschen mit aggressiven Tensiden tragen dazu bei, dass mehr oder weniger starke Schäden an der Haarstruktur verursacht werden. So wird z. B. bei einer Dauerwelle sowohl die Cortex als auch die Cuticula des Haares angegriffen. Die Disulfidbrücken des Cystins werden durch den Reduktionsschritt aufgebrochen und im anschließenden Oxidationsschritt zum Teil zu Cysteinsäure oxidiert.

[0003] Beim Bleichen wird nicht nur das Melanin zerstört, sondern es werden außerdem ca. 15 bis 25 Gew.-% der Disulfid-Bindungen des Cystins bei einer milden Bleiche oxidiert. Bei einer exzessiven Bleichung können es sogar bis zu 45 Gew.-% sein (K. F. de Polo, A Short Textbook of Cosmetology, 2000, Verlag für chemische Industrie, H. Ziolkowsky GmbH).

[0004] Das Haar wird durch die chemischen Behandlungen, häufiges Waschen oder UV-Bestrahlung spröde, trocken, glanzlos, porös und schlecht kämmbar. Es verliert Feuchtigkeit, Elastizität und vor allem mechanische Widerstandsfähigkeit und Reißfestigkeit. Dies zeigt sich in einer signifikanten Abnahme der Zug-Dehnungskräfte und der Reißkräfte bei nassem Haar. Außerdem ist es gegenüber einer weiteren Schädigung durch Chemikalien, Tenside und Umwelteinflüsse weniger widerstandsfähig als gesundes Haar.

[0005] Für die Reparatur derart geschädigter Haare gibt es spezielle Zubereitungen, wie z. B. Haarspülungen, Haarkuren, Shampoos, Leave-in Konditionierer usw., die jedoch vor allem die Kämmbarkeit, den Griff und den Glanz geschädigter Haare verbessern können.

[0006] Dem speziellen Problem, dass bei Haaren durch Schädigung die mechanische Widerstandsfähigkeit stark reduziert wird, wird schon seit langem große Aufmerksamkeit geschenkt.

[0007] In diesem Zusammenhang ist beispielsweise der Einsatz von Proteinhydrolysaten bekannt. So werden in der WO-A-9005521 Methoden zur Herstellung von Proteinextrakten beschrieben, welche in einem mehrstufigen Verfahren aus Weizengluten gewonnen werden und in Haarpflegemitteln einsetzbar sind. Derartige Proteinhydrolysate sollen in der Lage sein, eine vorbeugende Pflegewirkung in weitgehend ungeschädigtem Haar zu bewirken. Für bereits geschädigtes Haar sind diese Proteinhydrolysate jedoch weniger gut geeignet, da sie aufgrund ihres hohen Molekulargewichtes nur unspezifisch wirken und nicht in der Lage sind, den Auswirkungen der Schädigung entgegen zu wirken.

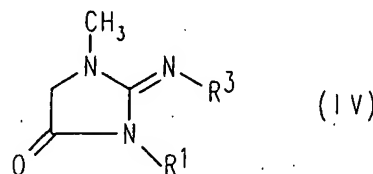
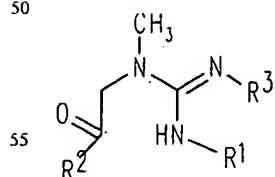
[0008] Es besteht daher weiterhin ein Bedarf an Wirkstoffen für Haarbehandlungsmittel und Haarnachbehandlungsmittel, die die mechanische Widerstandsfähigkeit des Haares verbessern, das Haar vor weiterer Schädigung der Haarstruktur schützen und die, eingesetzt in eine Dauerwelllösung, eine Bleichlösung oder ein Haarfärbemittel bzw. Haartönungsmittel, die strukturelle Schädigung des Haares, die durch diese Behandlungen eintreten, minimieren.

[0009] Vorzugsweise soll ein solcher Wirkstoff bereits in geringen Einsatzkonzentrationen eine deutliche Wirkung hervorrufen, nicht toxisch sein, vorzugsweise natürlichen Ursprungs sein, sehr gut vom Haar und der Kopfhaut toleriert werden, eine hohe Verträglichkeit mit anderen Inhaltsstoffen aufweisen und sich problemlos in Haarbehandlungsmittel einarbeiten lassen. Besonders wünschenswert ist es, wenn dieser Wirkstoff zusätzlich auch die Funktion bestimmter Komponenten ausüben kann, die bisher zur Haarbehandlung eingesetzt werden, wie etwa Konditioniermittel.

[0010] Es ist eine Aufgabe der Erfindung, einen solchen Wirkstoff zur Verfügung zu stellen, der in der Lage ist, sowohl die mechanische Widerstandsfähigkeit von geschädigten Haaren zu verbessern, als auch das Haar vor Schädigungen durch eine chemische Behandlung zu schützen.

[0011] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass Kreatin und/oder Kreatin-Derivate in Zubereitungen zur Behandlung und Nachbehandlung der Haare alle diese gewünschten Kriterien erfüllen.

[0012] Ein Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Kreatin und/oder Kreatin-Derivaten in Haarbehandlungsmitteln und Haarnachbehandlungsmitteln zur Verhütung von Schäden durch chemische Behandlungsmittel und zur Reparatur bereits geschädigter Haare, das dadurch gekennzeichnet ist, dass als Wirksubstanzen mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) und (IV)



und/oder deren Salze oder Hydrate, in denen

$\text{R}^1 = \text{H}$, Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Carboxyalkylrest mit 2 bis 30 C-Atomen;

$\text{R}^2 = -\text{O}-\text{R}^4$ mit

$\text{R}^4 = \text{H}$ oder ein gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen;

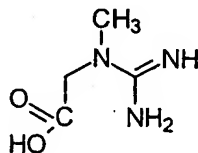
$\text{R}^3 = \text{H}$ oder ein gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen sein kann, mitverwendet werden.

[0013] Weitere Gegenstände der Erfindung werden durch die Ansprüche gekennzeichnet.

[0014] Erfindungsgemäß ist Kreatin eine bevorzugt verwendete oder mitverwendete Verbindung.

[0015] Kreatin ist eine natürliche, körpereigene Substanz, welche im Körper unter anderem in der Leber oder auch in den Nieren aus den Aminosäuren Glycin, Arginine und Methionin synthetisiert wird oder aber auch über Fleischnahrung aufgenommen werden kann. Kreatin kommt hauptsächlich im Muskelgewebe vor und ist dort an der Energiespeicherung und -übertragung beteiligt. Besitzt der Körper ausreichende Adenosintriphosphat (ATP)-Reserven, wie z. B. in Ruhezuständen, dann wird Kreatin in einer reversiblen Reaktion durch das Enzym Kreatinkinase von Adenosintriphosphat (ATP) zum Kreatinphosphat phosphoryliert. Bei einer Muskelbelastung wird das ATP schnell abgebaut, und die Reaktion verläuft in die andere Richtung, d. h., Kreatinphosphat reagiert mit ADP zu Kreatin und ATP (s. a. M. Wyss and T. Wallimann, "Creatine metabolism and the consequences of creatine depletion in muscle" in Mol. and Cell. Biochem. 133/134, 51-66 (1994)).

[0016] Chemisch gehört Kreatin zur Klasse der N-Formamidinylaminosäurederivate und ist durch die nachfolgende Formel (I) charakterisiert.



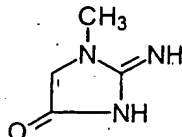
Formel (I)

[0017] Der IUPAC-Name lautet N-(Aminoiminomethyl)-N-Methyl Glycine.

[0018] Industrielle Verfahren zur Kreatinherstellung sind bekannt, so kann Kreation grosstechnisch z. B. durch die Reaktion von Sarcosinatsalzen mit Cyanamid synthetisiert werden, wie in der DE-A-195 26 236 (SKW Trostberg) beschrieben. Durch vollständige Trocknung wird Kreatin (CAS-Nr. 57-00-1) als weisses Pulver mit der Summenformel $C_4H_9N_3O_2$ und einem Molgewicht von 131,31 g/Mol erhalten. Wird der Trockenvorgang schon bei einem Restwassergehalt von 12,1 Gew.-% abgebrochen, so wird Kreatin-Monohydrat (CAS-Nr. 6020-87-7) mit der Summenformel $C_4H_9N_3O_2 \times H_2O$ und einem Molgewicht von 149,15 g/Mol als Produkt erhalten.

[0019] Erfindungsgemäß ist Kreatinin eine weitere bevorzugt verwendete oder mitverwendete Verbindung.

[0020] Kreatinin (CAS-Nr. 60-27-5) ist der Trivialname für das 2-Imino-N-methylhydantoin, ein zyklisches Kondensationsprodukt, welches durch intramolekulare Wasserabspaltung aus Kreatin erhalten werden kann (Formel II).



Formel II

[0021] Wegen seiner besonderen physiologischen Bedeutung wird Kreatin bereits mit großem Erfolg als Nahrungsergänzungsmittel u. a. im Sportbereich eingesetzt. Daneben werden auch Anwendungen von Kreatin und Kreatinin in der Humanmedizin vorgeschlagen. US-5 576 316 beschreibt beispielsweise die Verwendung von Kreatin und Kreatinderivaten zur Inhibierung des Tumorwachstums.

[0022] In jüngerer Zeit wurden bereits einige wenige Patentanmeldungen veröffentlicht, in denen die Verwendung von Kreatin in Hautpflegeprodukten beschrieben wird.

[0023] So ist aus der WO-0015187 (SKW Trostberg) die Verwendung von Kreatin als Feuchthaltemittel in kosmetischen Zubereitungen bekannt. Der Einsatz von Kreatin bzw. dessen geeignete Derivate soll Symptome einer trockenen Haut wie Risse und Schuppung nachhaltig beseitigen.

[0024] In der JP-0247866 (Lion Corporation) werden ebenfalls nur Hautkosmetika beschrieben, welche einen exzellenten Pflegeeffekt aufweisen und Kreatin und/oder Kreatinin in Verbindung mit einem weiteren pharmazeutischen Wirkstoff und/oder einer bioaktiven Substanz beinhalten.

[0025] Eine weitere Anmeldung ist die WO-0100203 (Avicena), welche die Verwendung von Kreatin und Kreatinderivaten als Antioxidantien und zur Regeneration von gestresster Haut beansprucht.

[0026] Der Literatur lässt sich daher nichts über die Verwendung von Kreatin oder dessen Derivaten in Haarbehandlungsmitteln zum Zwecke des Schutzes des Haars vor Schäden durch chemische Behandlungsmittel bzw. zur Reparatur bereits geschädigter Haare in Haarnachbehandlungsmitteln, entnehmen.

[0027] Als besonders geeignet im Sinne der vorliegenden Erfindung haben sich Kreatin und Kreatinin erwiesen und werden daher bevorzugt. Aber auch Kreatinderivate wie Kreatin-Monohydrat oder Salze mit vorzugsweise organischen ein- oder mehrbasischen Säuren wie beispielsweise Essigsäure, Glycolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Apfelsäure, Salicylsäure oder Sorbinsäure und deren Gemische, oder wie Kreatinpyruvat sind sehr gut geeignet. Dabei ist es im Sinne der vorliegenden Erfindung auch möglich, geeignete Kreatinderivate untereinander in Mischungen zu verwenden.

[0028] Die Kreatinderivate der allgemeinen Formeln (III) und (IV) können nach üblichen Veresterungs- und Alkylierungs- bzw. Additionsverfahren oder in Anlehnung an diese Verfahren hergestellt werden.

[0029] Als erfindungsgemäße, kosmetische Zubereitungen zur Nachbehandlung, Formgebung und Pflege der Haare werden vor allem solche Haarbehandlungsmittel verstanden, die nach einer chemischen Behandlung der Haare verwendet werden (Haarnachbehandlungsmittel) und chemische Haarbehandlungsmittel, durch die die Haarstruktur geschädigt wird und bei denen die Schädigung durch den Zusatz von Kreatin und Kreatinderivaten minimiert werden kann (Haarbehandlungsmittel).

[0030] Kreatin und dessen Derivate können dabei generell in einer Konzentration von 0,1 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt in einer Konzentration von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere in einer Konzentration von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, enthalten sein.

[0031] Bei den Haarnachbehandlungsmitteln handelt es sich z. B. um Haarspülungen, Haarkuren, Avivagemittel,

Leave-in Konditionierer, Haarshampoos, two-in-one-Shampoos, Festigerformulierungen wie Schaumfestiger, Haarsprays oder Fönlotionen, Haarwässer, Haarspitzenfluids. Sie können als Gel, Emulsion, Lösung, Aerosolspray oder -schaum, Nonaerosolspray oder -schaum vorliegen.

[0032] Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen zur Behandlung der Haare nach einer chemischen Behandlung weisen einen pH-Wert von 3 bis 7 auf und enthalten daher bevorzugt eine dafür geeignete wasserlösliche Säure oder ein Puffergemisch, das diesen pH-Wert stabilisiert. Geeignete Säuren sind insbesondere die niedermolekularen organischen Säuren, wie beispielsweise Essigsäure, Glycolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Apfelsäure, Salicylsäure oder Sorbinsäure und Gemische dieser Säuren mit ihren Alkalisalzen.

[0033] Die erfindungsgemäßen, kosmetischen Zubereitungen zur Behandlung der Haare nach einer chemischen Behandlung können neben Kreatin und dessen Derivaten noch weitere Komponenten enthalten, die für den jeweiligen Anwendungszweck vorteilhaft und/oder üblich sind.

[0034] So können Shampoos z. B. 3 bis 30 Gew.-% schäumende anionische, zwitterionische, ampholytische und nichtionische Tenside enthalten. Haarspülungen und Haarkuren enthalten 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, Emulgatoren, 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, Konsistenzgeber und 0 bis 20 Gew.-% kosmetische Öle pflanzlichen und synthetischen Ursprungs, Emollients, Vitaminpräparate und Proteine. Shampoos, Haarspülungen, Haarkuren und Avivagemittel enthalten außerdem bevorzugt 0 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, kationische Tenside und wasserlösliche Polymere mit quaternären Ammoniumgruppen zur Verringerung der statischen Aufladbarkeit und zur Verbesserung von Kämmbarkeit, Griff und Glanz.

[0035] Bei den kationischen Tensiden handelt es sich in der Regel

- um quaternäre Ammoniumverbindungen, wie z. B. Alkyltrimethylammoniumsalze, Dialkyldimethylammoniumsalze, Trialkylmethylammoniumsalze und Imidazolinium-Verbindungen. Die langen Alkylketten bestehen aus einer Kohlenstoffkette mit 10 bis 22 C-Atomen, die Gegenionen zum quaternären Stickstoff sind z. B. Halogenide, Sulfat, Acetat, Lactat, Glycolat, Nitrat oder Phosphat. Produkte findet man unter der Bezeichnung Varisoft® 300, 432 CG, 442-100 P, BT 85 von Goldschmidt-Rewo, Dehyquart® A von Henkel im Handel;
- um Esterquats, wie sie unter der Bezeichnung Dehyquart® F75 von Henkel oder Armocare® VGH-70 von Akzo vertrieben werden;
- Alkylamidoquats, wie sie z. B. unter der Bezeichnung Varisoft® PATC und RTM 50 von Goldschmidt-Rewo im Handel sind.

[0036] Bei den wasserlöslichen Polymeren mit quaternären Ammoniumgruppen handelt es sich z. B.

- um kationische Cellulosederivate, wie sie unter der Bezeichnung Celquat® H 100 und L 200 von National Starch oder Polymer JR® 400 von Amerchol im Handel erhältlich sind,
- polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amidinen von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter der Bezeichnung Merguat® 100 oder Merquat® 550 von Calgon im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere,
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats- und -methacrylates. Solche Verbindungen sind unter der Bezeichnung Gafquat® 735 und Gafquat® 744 von ISP im Handel erhältlich,
- Vinylpyrrolidon-Vinylimidazoliummethochlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat® FC 370, FC 550, FC 905 und HM-552 von BASF angeboten werden,
- quaternierter Polyvinylalkohol,
- quaternierte Proteinhydrolysate tierischen oder pflanzlichen Ursprungs auf Basis Keratin, Collagen, Elastin, Weizen, Reis, Soja, Milch, Seide, Mais. Solche Produkte werden z. B. unter der Bezeichnung Croquat® Wheat und Silk von Croda, Promois® W-32CAQ, Silk CAQ, WG CAQ von Seiwa Kasei oder Quat-Coll® CDMA von Brooks vertrieben,
- Guarhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid,
- aminofunktionelle Polydimethylsiloxane oder hydroxylaminomodifizierte Silicone, wie die Handelsprodukte ABIL® Quat 3272 und ABIL® Quat 3474 von Goldschmidt, Dow Corning® 929 Emulsion, Dow Corning® 939 von Dow Corning.

[0037] Festigerformulierungen sowie andere Haarstyling-Zubereitungen enthalten üblicherweise 0,1 bis 5 Gew.-% filmbildende, in wässrigen oder wässrig-alkoholischen Medien lösliche Polymerisate, gegebenenfalls gemeinsam mit kationischen Tensiden oder kationischen Polymeren. Beispiele für Filmbildner sind Homopolymere des Vinylpyrrolidons, Homopolymere des N-Vinylformamids, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon Vinylacetat und Vinylpropionat, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, hochmolekulares Polyethylenglykol oder hochmolekulare Copolymere von Ethylenglykol mit Propylenglykol, Chitosan. Diese Produkte findet man unter der Bezeichnung Luviskol® K30, K60, K80, VA37E von BASF oder PVP/VA E335 und PVP K30 von ISP im Handel.

[0038] Typische Rahmenrezepturen für die jeweiligen Anwendungen sind bekannter Stand der Technik und sind beispielsweise in den Broschüren der Hersteller der jeweiligen Grund- und Wirkstoffe enthalten. Diese bestehenden Formulierungen können in der Regel unverändert übernommen werden. Im Bedarfsfall können zur Anpassung und Optimierung die gewünschten Modifizierungen aber durch einfache Versuche komplikationslos vorgenommen werden.

[0039] Eine typische Formulierung für eine Haarspülung/Haarkur enthält beispielsweise:

- 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (III) und (IV),
- 0,1 bis 5 Gew.-% an Emulgator,
- 0,1 bis 5 Gew.-% an Konsistenzgeber,
- 0,1 bis 5 Gew.-% an kationischen Tensiden und/oder wasserlösliche Polymere mit quaternären Ammoniumgruppen,
- 0 bis 10 Gew.-% an sonstigen kosmetischen Wirkstoffen, Konservierungsmitteln sowie übliche Zusatz- und Hilfsstoffe,

ad 100 Gew.-% Wasser.

[0040] Ein typische Formulierung für ein Haarshampoo enthält beispielsweise:

- a) 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (III) und (IV),
- b) 3 bis 30 Gew.-% schäumende anionische, amphotere, ampholytische oder nichtionische Tenseide,
- c) 0,1 bis 5,0 Gew.-% kationische Tenside und/oder wasserlösliche Polymere mit quaternären Ammoniumgruppen,
- d) 0,1 bis 6,0 Gew.-% Verdicker,
- e) 0 bis 10 Gew.-% an sonstigen kosmetischen Wirkstoffen, Trübungsmitteln, Lösungsmitteln sowie übliche Zusatz- und Hilfsstoffe,
- f) ad 100 Gew.-% Wasser.

[0041] Bei den erfindungsgemäßen Zubereitungen zur chemischen Haarbehandlung handelt es sich um Mittel zur dauerhaften Verformung der Haare wie Dauerwell- und Fixiermittel, farbverändernde Mittel wie Blondiermittel, Oxidationsfärbemittel und Tönungsmittel und -shampoos auf Basis direktziehender Farbstoffe.

[0042] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen zur chemischen Behandlung der Haare enthalten neben Kreatin und dessen Derivaten noch weitere Komponenten, die üblicherweise für die jeweilige Anwendung eingesetzt werden.

[0043] Dies sind bei einer Dauerwelllösung z. B. 1 bis 10 Gew.-% Thioglykolsäure, Thioglykolsäuresalze oder -ester. Dauerwell-Fixiermittel oder Blondiermittel enthalten bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% Oxidationsmittel, wie z. B. Kaliumbromat, Natriumbromat oder Wasserstoffperoxid. Haarfärbemittel enthalten direktziehende Haarfärbemittel oder Oxidationsfarbstoff-Vorprodukte.

[0044] Schließlich können die erfindungsgemäßen Zubereitungen weitere kosmetische Hilfs- und Zusatzstoffe, die in solchen Zubereitungen üblich sind, enthalten. Solche Hilfsstoffe sind z. B. Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol; Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol, Komplexbildner wie EDTA, NTA, β -Alanindiessigsäure und Phosphonsäure, Konservierungsmittel, Antioxidantien, Duftstoffe, Farbstoffe zum Anfärben der kosmetischen Zubereitung, Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol-Acrylamid-Copolymere, Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmonop- und -distearat und PEG-3-distearat, Pigmente, Lichtschutzmittel, Verdickungsmittel oder Treibmittel.

[0045] Das Kreatin und die Kreatinderivate können in den erfindungsgemäßen, kosmetischen Zubereitungen auch mit anderen haarkosmetischen Wirkstoffen (active ingredients), wie z. B. Ceramiden, Pseudoceramiden, Proteinhydrolysaten pflanzlichen oder tierischen Ursprungs auf Basis Keratin, Collagen, Elastin, Weizen, Reis, Soja, Milch, Seide, Mais, Antischuppenwirkstoffen wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol, Sebostatika, Vitaminen, Panthenol, Pyrrolidopcarbonsäure, Bisabolol, Pflanzenextrakten kombiniert werden.

[0046] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel erfolgt in der üblichen Weise, wobei das Kreatin und dessen Derivate bevorzugt in der wässrigen Phase der Formulierung gelöst werden. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt bevorzugt zuletzt durch Zugabe der dafür vorgesehenen Säure und/oder des Puffergemisches. Zur besseren Löslichkeit des Kreatins und seiner Derivate kann die erfindungsgemäße Zubereitung vor der Anwendung auf dem Haar leicht erwärmt werden.

[0047] Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern:

Rezepturen

Anwendungsstechnische Überprüfung

Verwendete Haare

Euro-Haar (Haar von Europäern), naturbelassen, gebündelt zu Haarsträhnen mit einem Gewicht von 2 g.

Vorschädigung der Haare

Je 1 \times Dauerwellen und Bleichen mit handelsüblichen Produkten.

Behandlung der geschädigten Haare

Die geschädigten Haare werden 5 \times mit den Beispielformulierungen behandelt.

Tabelle 1

	Haarspülung A	Haarspülung B	Haarspülung C (nicht erfindungs- gemäß)
Kreatin [Gew.-%]	2,0	1,0	-
Cetareth-25 [Gew.-%]	0,5	0,5	0,5
Cetearylalcohol [Gew.-%]	2,0	2,0	2,0
Citronensäure	ad pH = 4	ad pH = 4	ad pH = 4
Wasser [Gew.-%]	ad 100	ad 100	ad 100

[0048] Ein Behandlungszyklus besteht aus zwei Schritten:

1. Waschen mit 8 Gew.-%iger Natrium-Lauryl ethersulfat-Lösung (0,25 ml/g Haar, 1 Min. einschäumen, 1 Min. ausspülen).
2. 1 ml Formulierung/g Haar wird in das Haar einmassiert (1 Min. einmassieren, 4 Min. Einwirkzeit) und anschließend 1 Min. unter fließendem Wasser ausgespült.

[0049] Nach jedem Behandlungszyklus lässt man die Haare an der Luft trocknen.

[0050] Nach 5 Behandlungszyklen werden die Kräfte bestimmt, die für eine 15 bzw. 25%ige Dehnung der behandelten Haare erforderlich sind (Bezeichnung in Tabelle 2: DW + Bl + 5 × Haarspülung). Zusätzlich werden die Kräfte bei 15 bzw. 25%iger Dehnung von ungeschädigtem Haar (Bezeichnung in Tabelle 2: ungeschädigtem) und geschädigtem Haar vor Behandlung mit den Beispiel-Formulierungen A und B gemessen (Bezeichnung in Tabelle 2: DW + Bl). Für jede Messreihe wurden 55 Einzelhaare verwendet. Zur Messung der Zug-Dehnungskräfte wurde der Vollautomat Mtt670 der Firma Dia Stron eingesetzt. Zur Reduzierung der Streubreite der Kräfte wurde vor der Zug-Dehnungsmessung der Haare ihr Querschnitt mittels eines Laser Scan Micrometer der Firma Dia Stron bestimmt und der Quotient aus Kraft/Querschnittsfläche des Haares (FQ) berechnet.

[0051] Zur Beurteilung der Messwerte wird der t-Test zum Vergleich von Mittelwerten herangezogen (Kaiser, Mühlbauer: Elementare Tests zur Beurteilung von Messdaten). Dabei werden die Mittelwerte der Spannungen bei 15% und 25% Dehnung des geschädigten, unbehandelten Haares mit denen des behandelten Haares verglichen. Außerdem wird der Repair-Effekt berechnet:

$$\text{Repair-Effekt} = (FQ_{\text{behandelt}} - FQ_{\text{geschädigt}}) \cdot 100 / (FQ_{\text{ungeschädigt}} - FQ_{\text{geschädigt}}) [\%].$$

Tabelle 2

Haarbehandlung	15 % Dehnung [N/mm ²]			25 % Dehnung [N/mm ²]		
	HSP A	HSP B	HSP C	HSP A	HSP B	HSP C
Ungeschädigt	49,6	49,6	49,6	61,2	61,2	61,2
DW + Bl	40,0	40,0	40,0	47,8	47,8	47,8
DW + Bl + 5 x Haar- spülung	42,7	42,0	40,1	51,3	50,5	48,1
Repair Effekt [%]	28,1	20,8	1,0	26,1	25,2	2,2
t-test DW + Bl/DW + Bl + 5 x HSP	HS	S	KU	HS	S	KU

DW = Dauerwelle; Bl = Bleichen; HSP = Haarspülung

S = signifikant; HS = hoch signifikant; KU = kein Unterschied

[0052] Die Haarspülung A mit dem Wirkstoff Kreatin ist also in der Lage, 28% bzw. 26% der Schädigung der Haare, die durch das Vorschädigen durch Dauerwellen und Bleichen entstanden sind, wieder rückgängig zu machen (Repair-Effekt), bei Haarspülung B sind es 20,8% bzw. 25,2%. Haarspülung C zeigt keinen Repair-Effekt.

Schutz der Haare vor Schädigung durch chemische Mittel

[0053] Zur Verdeutlichung des Effekts wird das Haar vorgeschädigt. Dazu werden die Haare je 1 x dauergewellt und gebleicht.

[0054] Ein Teil der geschädigten Haare wird unverändert gelassen, der zweite Teil wird 5 x mit dem Leave-in Konditionierer behandelt.

Tabelle 3

	Leave-in Konditionierer (LiK)
Kreatin [Gew.-%]	2,0
Citronensäure	ad pH = 4,0
Wasser [Gew.-%]	ad 100

[0055] Ein Behandlungszyklus mit dem Leave-in Konditionierer besteht aus den Schritten:

1. Waschen mit 8%iger Natrium-Lauryl ethersulfat-Lösung (0,25 ml/g Haar, 1 Min. einschäumen, 1 Min. ausspülen).
2. 1 ml Leave-in Konditionierer Formulierung/g Haar wird in das Haar einmassiert (1 Min.).

[0056] Nach jedem Behandlungszyklus lässt man die Haare an der Luft trocknen.

[0057] Anschließend werden sowohl diese mit dem Leave-in Konditionierer behandelten Haare als auch die vorgeschädigten, nicht weiter behandelten Haare, einer zweiten chemischen Haarbehandlung unterzogen. Ein Teil dieser Haare wird ein zweites Mal dauergewellt, ein anderer Teil wird ein zweites Mal gebleicht.

[0058] Anschließend werden die Haarquerschnitte und die Kräfte, die für eine 15%ige bzw. 25%ige Dehnung der Haare erforderlich sind, gemessen. Außerdem werden die Kräfte bei 15 bzw. 25%iger Dehnung sowie der Haarquerschnitt von vorgeschädigtem Haar gemessen.

[0059] Die folgende Tabelle 4 dient zur Erläuterung der Ergebnisse in Tabellen 5a und 5b.

Tabelle 4

5		Bezeichnung in der Ergebnistabelle	DW + Bl	DW + Bl + DW bzw. DW + Bl + Bl	DW + Bl + 5 x LiK + DW bzw. DW + Bl + 5 x LiK + Bl
10					
15	1	Vorschädigung	je 1 x dauerwellen und bleichen	je 1 x dauerwellen und bleichen	je 1 x dauerwellen und bleichen
20	2	Behandlung mit Leave in Kon- ditionierer	nein	nein	5 Behandlungs- zyklen
25	3	weitere Schädigung	nein	Dauerwellen bzw. Bleichen	Dauerwellen bzw. Bleichen
30	4	Messung	Haarquer- schnitt Kräfte bei 15 und 25 % Dehnung	Haarquer- schnitt Kräfte bei 15 und 25 % Dehnung	Haarquer- schnitt Kräfte bei 15 und 25 % Dehnung
35					

[0060] Der Schutzeffekt wird nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Schutzeffekt} = 100 \cdot (\text{FQ}_{\text{DW+Bl+5xLiK+DW}} - \text{FQ}_{\text{DW+Bl+DW}}) / (\text{FQ}_{\text{DW+Bl}} - \text{FQ}_{\text{DW+Bl+DW}}).$$

Tabelle 5a

45			15 % Dehnung [N/mm ²]	25 % Dehnung [N/mm ²]
		DW + Bl	40,0	47,8
		DW + Bl + DW	32,8	38,5
50		DW + Bl + 5 x LiC + DW	35,7	42,0
		Schutz-Effekt [%]	40,3	37,6
55		Dauerwelle		
		t-test:	hoch signifikant	hoch signifikant
		DW + Bl + 5 x LiC + DW/ DW + Bl + DW	größer	größer
60				

[0061] Die mit dem Leave-in Konditionierer mit Kreatin behandelten Haare werden zwar auch durch das zweite Dauerwellen geschädigt, die Schädigung fällt aber um 40% bzw. 37,6% geringer aus als bei den Haaren, die nicht vor dem zweiten Dauerwellen mit dem Leave-in Konditionierer behandelt worden waren.

Tabelle 5b

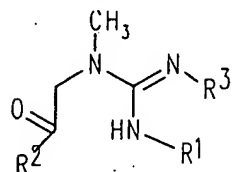
	15 % Dehnung [N/mm ²]	25 % Dehnung [N/mm ²]
DW + Bl	40,0	47,8
DW + Bl + Bl	38,3	45,9
DW + Bl + 5 x LiK + Bl	39,7	47,4
Schutzeffekt [%] Bleichen	84,4	78,9
t-Test: DW + Bl/DW + Bl + 5 x LiK + Bl	kein Unterschied	kein Unterschied

DW = Dauerwelle; Bl = Bleichen; LiK = Leave-in Konditionierer

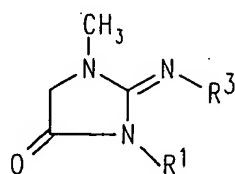
[0062], Zwischen den Kräften bei 15 und 25% Dehnung der vorgeschädigten Haaren (DW + Bl) und den Haaren, die mit dem Leave-in Konditionierer behandelt wurden und anschließend nochmal gebleicht wurden (DW + Bl + 5 x LiK + Bl; Tabelle 5b) ist, auch statistisch, kein Unterschied festzustellen. Die Zug-Dehnungskräfte der Haare, die nicht mit dem Leave-in Konditionierer behandelt worden sind (DW + Bl + Bl), nehmen dagegen durch das zweite Bleichen deutlich ab. Der Leave-in Konditionierer mit Kreatin bewirkt also einen nahezu 100%igen Schutz der Haare vor einer Schädigung durch Bleichen.

Patentansprüche

1. Verwendung von Kreatin und/oder Kreatin-Derivaten in Haarbehandlungsmitteln und Haarnachbehandlungsmitteln zur Verhütung von Schäden durch chemische Behandlungsmittel und zur Reparatur bereits geschädigter Haare, dadurch gekennzeichnet, dass als Wirksubstanzen mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) und (IV)



(III)



(IV)

und/oder deren Salze und/oder Hydrate in denen

R¹ = H, Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Carboxyalkylrest mit 2 bis 30 C-Atomen;

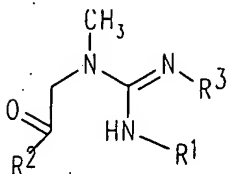
R² = -O-R⁴ mit

R⁴ = H oder ein gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

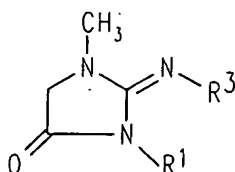
R³ = H oder ein gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen sein kann, mitverwendet werden.

2. Verwendung von Kreatin und/oder Kreatin-Derivaten in Haarbehandlungsmitteln und Haarnachbehandlungsmitteln gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Wirksubstanzen Kreatin und/oder Kreatinin und/oder deren Salze mitverwendet werden.

3. Haarnachbehandlungsmittel zur Reparatur bereits durch chemische Mittel geschädigter Haare, enthaltend eine wirksame Menge an Kreatin und/oder Kreatinderivaten der allgemeinen Formeln (III) und/oder (IV)



(III)



(IV)

und/oder deren Salze und/oder Hydrate, in denen

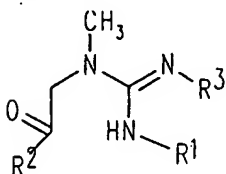
$R^1 = \text{H, Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Carboxyalkylrest mit 2 bis 30 C-Atomen;}$

$R^2 = -\text{O-}R^4 \text{ mit}$

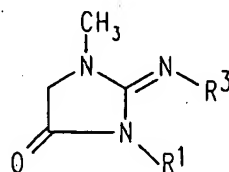
$R^4 = \text{H oder ein gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,}$

$R^3 = \text{H oder ein gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen sein kann, sowie gegebenenfalls übliche Hilfs und Zusatzstoffe.}$

4. Haarbehandlungsmittel zur Verhütung von Schäden durch chemische Mittel, enthaltend eine wirksame Menge an Kreatin und/oder Kreatinderivaten der allgemeinen Formeln (III) und/oder (IV)



(III)



(IV)

und/oder deren Salze und/oder Hydrate, in denen

$R^1 = \text{H, Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Carboxyalkylrest mit 2 bis 30 C-Atomen;}$

$R^2 = -\text{O-}R^4 \text{ mit}$

$R^4 = \text{H oder ein gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,}$

$R^3 = \text{H oder ein gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen sein kann, sowie gegebenenfalls übliche Hilfs und Zusatzstoffe.}$

5. Haarbehandlungsmittel und Haarnachbehandlungsmittel gemäß Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 10,0 Gew.-% der Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) und/oder (IV) und/oder deren Salze und/oder deren Hydrate enthalten.

6. Haarkonditionierer, enthaltend 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren, 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Konsistenzgeber, 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer kationischer Tenside, 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer kosmetischer Öle oder Emollients sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in üblichen Konzentrationen, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 10,0 Gew.-% der Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) und/oder (IV) und/oder deren Salze und/oder deren Hydrate enthalten.

7. Haarshampoo, enthaltend 3 bis 30 Gew.-% eines schäumenden anionischen, zwitterionischen, ampholytischen und/oder nichtionischen Tensides, 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer kationischer Tenside und/oder Polymerer mit kationischen Ammoniumgruppen sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in üblichen Konzentrationen, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 10,0 Gew.-% der Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) und/oder (IV) und/oder deren Salze und/oder deren Hydrate enthalten.

8. Leave-in Konditionierer, zum Verbleib auf dem Haar nach der Anwendung, enthaltend 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer kationischer Tenside und/oder Polymerer mit kationischen Ammoniumgruppen sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in üblichen Konzentrationen, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 10,0 Gew.-% der Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) und/oder (IV) und/oder deren Salze und/oder deren Hydrate enthalten.

9. Haarbehandlungsmittel und Haarnachbehandlungsmittel, enthaltend 0,1 bis 10,0 Gew.-% der Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) und/oder (IV) und/oder deren Salze und/oder deren Hydrate in Kombination mit haarkosmetischen Wirkstoffen wie z. B. Proteinhydrolysaten pflanzlichen oder tierischen Ursprungs auf Basis Keratin, Collagen, Elastin, Weizen, Reis, Soja, Milch, Seide, Mais, Antischuppenwirkstoffen wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol, Sebestatika, Vitaminen, Panthenol, Pyrrolidonsäure, Bisabolol, Pflanzenextrakten, Ceramiden.

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

(3)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2000247866 A

(43) Date of publication of application: 12.09.00

(51) Int. Cl.

A61K 7/48
A61K 7/00

(21) Application number: 11277131

(22) Date of filing: 29.09.99

(30) Priority: 28.12.98 JP 10373527

(71) Applicant: LION CORP

(72) Inventor: SANBE AKIKO

(54) SKIN AGENT FOR EXTERNAL USE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a skin agent for external use excellent in skin care effects by bringing the agent to contain creatinine, creatine and specific active materials.

SOLUTION: This skin agent for external use contains (A) creatinine (methylglycocyamidine) and/or creatine and (B) a pharmaceutically effective material and/or a biologically active material [e.g. whitening agents (e.g. ellagic acid, kojic acid,

etc.), wrinkle-improving agents (e.g. pantothenic acid, vitamin A, etc.), antioxidants (e.g. pantothenic acid, arginine, etc.), circulation accelerators (nicotinic acid amide, sialid extracts, etc.), sebum control agents (e.g. oil soluble licorice extracts, rose wood extracts, etc.), pimple-preventing agents (e.g. salicylic acid, etc.), etc.]. The aforesaid agent for external use preferably contains 0.01-10 wt.% of the ingredient A and 0.001-20 wt.% of the ingredient B.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO